 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2010-0112573 <b>(43) 공개일자</b> 2010년10월19일
<p>(51) Int. Cl.  <i>C08L 63/00</i> (2006.01) <i>C08L 61/04</i> (2006.01)  <i>C09D 17/00</i> (2006.01) <i>C09D 5/44</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7015476</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월12일          심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년07월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/086635</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/079387          국제공개일자 2009년06월25일</p> <p>(30) 우선권주장          61/007,691 2007년12월14일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인          이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니          미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시          마아캣트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자          게브레지오르지스, 타데쎬          미국 48306 미시건주 로체스터 파크뷰 코트 519</p> <p>(74) 대리인          양영준, 양영환, 김영</p>

전체 청구항 수 : 총 17 항

**(54) 수계 전기코팅을 위한 무 유기용매 안료 분산제**

**(57) 요약**

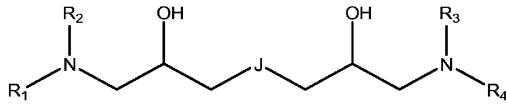
안료 분산 수지가 안료 분산 수지를 이용한 안료 분산물, 전착성 코팅 조성물, 및 전착성 코팅 조성물을 적용하는 방법과 함께 개시된다. 안료 분산 수지는 아민화 비스페놀 에폭시 수지의 카르복실산 염 및 알콕실화 스티렌화 페놀로 본질적으로 이루어진다. 이러한 분산 수지로부터 제조된 안료 분산물은 휘발성 유기물 함량이 낮거나 없는 전기코팅 조를 형성하는 데 특히 유용하다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

A) 하기 화학식 I:

[화학식 I]



(여기서, J는 비스페놀 에폭시 수지의 잔기이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 각각은 H, C1 내지 C4 알킬, C1 내지 C6 하이드록시 알킬, 탄소환 또는 복소환 함유 부분으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 그리고 선택적으로 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 또는 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 함께 취해져서 환형 구조를 형성할 수 있으며, 아민기는 카르복실산으로 80% 내지 100%가 중화됨)의 아민화 에폭시 수지;

B) 알콕실화 스티렌화 페놀; 및

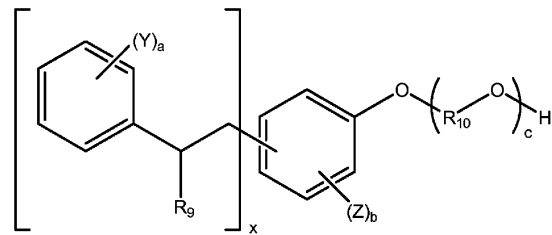
C) 물로 본질적으로 이루어지며,

휘발성 유기 용매가 본질적으로 없는 안료 분산제.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 알콕실화 스티렌화 페놀은 하기 화학식 III:

[화학식 III]

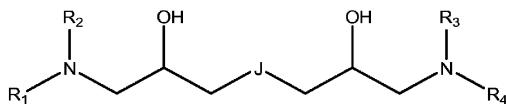


(여기서, Y는 C1 내지 C4 알킬이며; R<sub>9</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이며; Z는 C1 내지 C4 알킬 또는 방향족 기이며; R<sub>10</sub>은 C1 내지 C4 알킬이며; x는 평균 1 내지 3을 나타내며; a는 0 내지 2이며; b는 0 내지 2이고; c는 2 내지 30임)에 따른 화합물인 안료 분산제.

### 청구항 3

A) 하기 화학식 I:

[화학식 I]



(여기서, J는 비스페놀 에폭시 수지의 잔기이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 각각은 H, C1 내지 C4 알킬, C1 내지 C6 하이드록시 알킬, 탄소환 또는 복소환 함유 부분으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 그리고 선택적으로 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 또는 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 함께 취해져서 환형 구조를 형성할 수 있으며, 아민기는 카르복실산으로 80% 내지 100%가 중화됨)의 아민화 에폭시 수지;

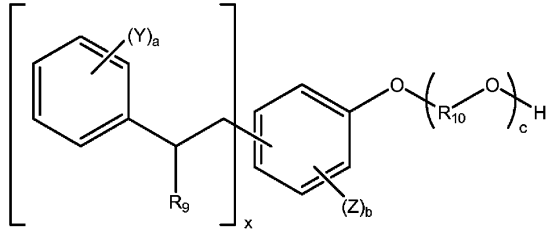
B) 알콕실화 스티렌화 페놀로 본질적으로 이루어지며,

휘발성 유기 용매가 본질적으로 없는 안료 분산 수지.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 알콕실화 스티렌화 페놀은 하기 화학식 III:

[화학식 III]



(여기서, Y는 C1 내지 C4 알킬이며; R<sub>9</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이며; Z는 C1 내지 C4 알킬 또는 방향족 기이며; R<sub>10</sub>은 C1 내지 C4 알킬이며; x는 평균 1 내지 3을 나타내며; a는 0 내지 2이며; b는 0 내지 2이고; c는 2 내지 30임)에 따른 화합물인 안료 분산 수지.

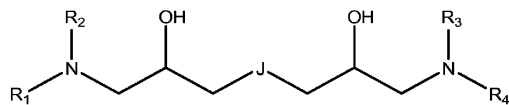
#### 청구항 5

전착성 결합제 조성물, 안료 분산제 및 안료를 포함하며;

안료 분산제는

A) 하기 화학식 I:

[화학식 I]



(여기서, J는 비스페놀 에폭시 수지의 잔기이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 각각은 H, C1 내지 C4 알킬, C1 내지 C6 하이드록시 알킬, 탄소화 또는 복소화 함유 부분으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 그리고 선택적으로 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 또는 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 함께 취해져서 환형 구조를 형성할 수 있으며, 아민기는 카르복실산으로 80% 내지 100%가 중화됨)의 아민화 에폭시 수지;

B) 알콕실화 스티렌화 페놀; 및

C) 물로 본질적으로 이루어지며,

안료 분산제에는 휘발성 유기 용매가 본질적으로 없는, 음극 전기코팅(cathodic electrocoating) 조성물.

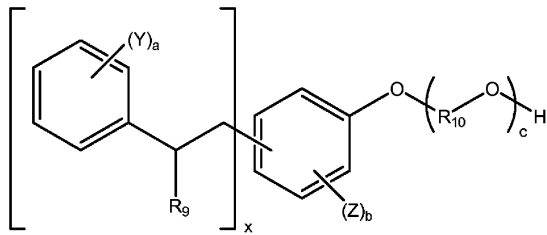
#### 청구항 6

제5항에 있어서, 전착성 결합제 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%의 안료 분산제를 포함하는 음극 전기코팅 조성물.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 알콕실화 스티렌화 페놀은 하기 화학식 III:

[화학식 III]



(여기서, Y는 C1 내지 C4 알킬이며; R<sub>9</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이며; Z는 C1 내지 C4 알킬 또는 방향족 기이며; R<sub>10</sub>은 C1 내지 C4 알킬이며; x는 평균 1 내지 3을 나타내며; a는 0 내지 2이며; b는 0 내지 2이고; c는 2 내지 30임)에 따른 화합물인 음극 전극코팅 조성물.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 각각은 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH인 음극 전극코팅 조성물.

#### 청구항 9

제5항에 있어서, 상기 비스페놀 에폭시 수지는 아민화되기 전 에폭시 당량이 300 초과 내지 500 미만인 음극 전극코팅 조성물.

#### 청구항 10

제5항에 있어서, 카르복실산이 락트산인 음극 전극코팅 조성물.

#### 청구항 11

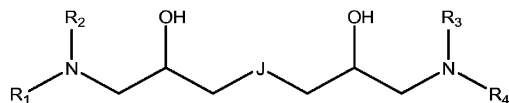
제5항에 있어서, 안료 대 안료 분산제의 비는 5 대 1 이상인 음극 전극코팅 조성물.

#### 청구항 12

전도성 기재 상에 전착성 코팅 조성물을 침착시키는 단계 - 여기서, 전착성 코팅 조성물은 안료 분산제 및 안료를 포함하며, 상기 안료 분산제는

A) 하기 화학식 I:

[화학식 I]



(여기서, J는 비스페놀 에폭시 수지의 잔기이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 각각은 H, C1 내지 C4 알킬, C1 내지 C6 하이드록시 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 아민기는 카르복실산으로 80% 내지 100%가 중화됨)의 아민화 에폭시 수지;

B) 알콕실화 스티렌화 페놀로 본질적으로 이루어지며,

안료 분산제에는 휘발성 유기 용매가 본질적으로 없음 - 와;

상기 침착된 전착성 코팅 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 기재 상에 코팅을 형성하는 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 비스페놀 에폭시 수지는 아민화되기 전 에폭시 당량이 300 초과 내지 500 미만인 방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서, 카르복실산이 락트산인 방법.

#### 청구항 15

제12항에 있어서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 의 각각은  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 인 방법.

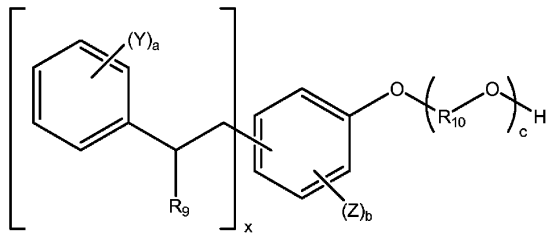
#### 청구항 16

제12항에 있어서, 안료 대 안료 분산제의 비는 5 대 1 이상인 방법.

#### 청구항 17

제12항에 있어서, 알콕실화 스티렌화 페놀은 하기 화학식 III:

[화학식 III]



(여기서, Y는 C1 내지 C4 알킬이며;  $R_9$ 는 H 또는  $\text{CH}_3$ 이며; Z는 C1 내지 C4 알킬 또는 방향족 기이며;  $R_{10}$ 은 C1 내지 C4 알킬이며; x는 평균 1 내지 3을 나타내며; a는 0 내지 2이며; b는 0 내지 2이고; c는 2 내지 30임)에 따른 화합물인 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 아민화 비스페놀 에폭시 수지의 카르복실산 염 및 알콕실화 스티렌화 페놀, 그리고 특히 음극 전기코팅(cathodic electrocoating) 조성물을 위한 휘발성 유기 용매 함량(VOC)이 낮거나 없는 안료 분산 수지로서의 그들의 용도에 관한 것이다. 안료 분산 수지를 함유한 안료 분산물 및 전착성 코팅 조성물이 또한 개시된다.

[0002] 관련 출원에 대한 교차-참고

[0003] 본 출원은 미국 가특허 출원 제61/007691호(2007년 12월 14일자로 출원됨)로부터의 우선권을 주장하며, 그 개시 내용은 완전히 설명된 것처럼 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

#### 배경기술

[0004] 전착에 의한 전기 전도성 기재의 코팅이 잘 알려져 있으며 전형적으로 낮은 VOC를 갖는 중요한 산업적 공정이다. 이 공정에서, 전도성 용품은 필름-형성 중합체의 수성 에멀전으로부터 제조된 전기코팅 조(electrocoat bath) 내에 하나의 전극으로서 침지된다. 전기코팅 조는 때때로 주요 에멀전으로 불리는 필름-형성 중합체, 안료 페이스트, 물, 및 선택적으로 다른 성분들을 포함한다. 원하는 코팅이 용품 상에 생성될 때까지 수성 에멀전과 전기 접촉되는 카운터 전극과 용품 사이에 전기 전류를 통과시킨다. 적용된 코팅의 두께는 조 특성, 침지 시간, 인가 전압 등의 함수이다.

[0005] 안료 분산제 및 안료 분산물은 전기코팅 조의 매우 중요한 부분이다. 안료 분산 공정은 일차 안료 입자의 그 덩어리(agglomerate) 또는 집합체(aggregate)로부터의 분리, 내포된 공기 및 흡수된 물의 치환 및 분산 수지를 이용한 안료 표면의 습윤화 및 코팅을 포함한다. 이상적으로는, 분산 동안 기계적으로 분리된 각각의 안료 입자는 또한 분산 수지에 의해서 응집에 대해 안정화된다. 안료 입자가 적절하게 안정화되지 않으면, 안료가 전기코팅 조로부터 가라앉아 코팅된 기재에 대한 부식 보호의 손실을 야기할 수 있다. 또한, 적용된 코팅의 표면 특징 및 전기코팅 조 작동 조건은 부적절한 안료 분산물에 의해 유해한 영향을 받을 수 있다.

[0006] 많은 안료 분산제가 수지와 휘발성 유기 용매의 혼합물이다. 현재의 상업적 안료 분산제는 30 내지 40% 유기

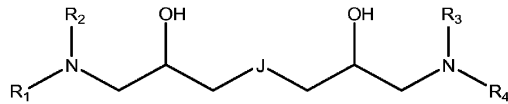
용매를 함유한다. 유기 용매는 전기코팅 조의 휘발성 유기물 함량(VOC)에 대한 주요 기여인자 중 하나이다. 점점 엄격해지는 환경 규제는 모든 코팅 조성물에서 VOC를 낮출 것을 요구하고 있다. 전기코팅 조에서 사용하기 위해 필요한 모든 특징을 여전히 유지하는, 전기코팅 조를 위한 VOC가 낮은 내지 없는 안료 분산제 수지를 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

### 발명의 내용

일 태양에서, 본 발명은

A) 하기 화학식 I:

[화학식 I]



(여기서, J는 비스페놀 에폭시 수지의 잔기이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 각각은 H, C1 내지 C4 알킬, C1 내지 C6 하이드록시 알킬, 탄소환 또는 복소환 함유 부분으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 그리고 선택적으로 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 또는 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 함께 취해져서 환형 구조를 형성할 수 있으며, 아민기는 카르복실산으로 80% 내지 100%가 중화됨)의 아민화 에폭시 수지;

B) 알콕실화 스티렌화 페놀; 및

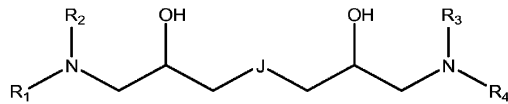
C) 물로 본질적으로 이루어지며,

휘발성 유기 용매가 본질적으로 없는 안료 분산제에 관한 것이다.

다른 태양에서, 본 발명은

A) 하기 화학식 I:

[화학식 I]



(여기서, J는 비스페놀 에폭시 수지의 잔기이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 각각은 H, C1 내지 C4 알킬, C1 내지 C6 하이드록시 알킬, 탄소환 또는 복소환 함유 부분으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 그리고 선택적으로 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 또는 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 함께 취해져서 환형 구조를 형성할 수 있으며, 아민기는 카르복실산으로 80% 내지 100%가 중화됨)의 아민화 에폭시 수지;

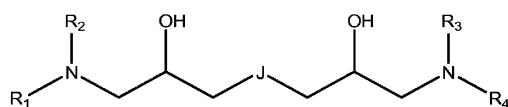
B) 알콕실화 스티렌화 페놀로 본질적으로 이루어지며,

휘발성 유기 용매가 본질적으로 없는 안료 분산 수지에 관한 것이다.

제3 태양에서, 본 발명은 전착성 결합제 조성물, 안료 분산제 및 안료를 포함하며; 안료 분산제는

A) 하기 화학식 I:

[화학식 I]



(여기서, J는 비스페놀 에폭시 수지의 잔기이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>의 각각은 H, C1 내지 C4 알킬, C1 내지 C6 하이드록시 알킬, 탄소환 또는 복소환 함유 부분으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 그리고 선택적으

로  $R_1$  및  $R_2$  또는  $R_3$  및  $R_4$ 는 함께 취해져서 환형 구조를 형성할 수 있으며, 아민기는 카르복실산으로 80% 내지 100%가 중화됨)의 아민화 에폭시 수치;

[0027] B) 알콕실화 스티렌화 페놀; 및

[0028] C) 물로 본질적으로 이루어지며;

[0029] 안료 분산제에는 휘발성 유기 용매가 본질적으로 없는, 음극 전기코팅 조성물에 관한 것이다.

[0030] 또한 음극 전기코팅 조성물을 사용하여 기재 상에 코팅을 형성하는 방법이 개시된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 특징과 이득은 하기의 상세한 설명을 읽음으로써 본 기술 분야의 당업자에 의해 더 쉽게 이해될 것이다. 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 발명의 소정의 특징들이 조합되어 단일 실시 형태로 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간결성을 위하여 단일 실시 형태의 맥락에서 설명되는 본 발명의 다양한 특징들이 또한 별도로 또는 임의의 하위 조합으로 제공될 수 있다. 또한, 내용이 구체적으로 다르게 명시되지 않으면 단수의 언급은 또한 복수를 포함할 수 있다 (예를 들어, "a" 및 "an"은 하나 또는 하나 이상을 지칭할 수 있다).

[0032] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "본질적으로 없는"은 휘발성 유기 용매가 사실상 부재함을 의미하며, 그 의도는 상기 용매의 존재 및/또는 효과를 최소화하고자 하는 것이다. 정량적으로, 본 출원의 목적을 위하여, 이것은 혼합물 또는 조성물이 5 중량% 이하의 휘발성 유기 용매를 포함함을 의미하지만, 5 wt% 미만이 바람직하다.

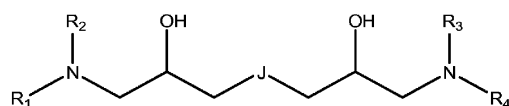
[0033] 달리 명백하게 표시되지 않으면, 본 출원에서 명시된 다양한 범위의 수치 값의 사용은 언급된 범위 내의 최소값 및 최대값이 둘 모두 단어 "약"이 선행하는 것처럼 근사치로서 언급된다. 이러한 방식으로, 기재된 범위 위아래의 약간의 변동이 그 범위 이내의 값과 실질적으로 동일한 결과를 달성하는 데 사용될 수 있다. 또한, 이들 범위의 개시는 최소값과 최대값 사이의 모든 값을 포함하는 연속적인 범위로서 의도된다.

[0034] 일 실시 형태에서, 본 발명은 안료 분산 수치 조성물에 관한 것이다. 안료 분산 수치는 A) 아민화 비스페놀 에폭시 수지의 카르복실산 염; 및, B) 알콕실화 스티렌화 페놀의 두 성분으로 본질적으로 이루어진다.

[0035] 안료 분산 수치는 40 중량% 내지 90 중량% 범위의 아민화 비스페놀 에폭시 수지의 카르복실산 염 및 10 중량% 내지 60 중량% 범위의 알콕실화 스티렌화 페놀을 포함한다. 바람직하게는, 안료 분산 수치는 50 중량% 내지 85 중량% 범위의 아민화 비스페놀 에폭시 수지의 카르복실산 염 및 15 중량% 내지 50 중량% 범위의 알콕실화 스티렌화 페놀을 포함한다. 가장 바람직하게는, 안료 분산 수치는 55 중량% 내지 80 중량% 범위의 아민화 비스페놀 에폭시 수지의 카르복실산 염 및 20 중량% 내지 45 중량% 범위의 알콕실화 스티렌화 페놀을 포함한다. 모든 중량 백분율은 아민화 비스페놀 에폭시 수지의 카르복실산 염과 알콕실화 스티렌화 페놀의 총 중량 100%를 기준으로 한다.

[0036] 유리 아민 형태 (즉, 카르복실산 염을 형성하기 전)의, 안료 분산제의 성분 A는 하기 화학식 I의 구조를 갖는다:

[0037] [화학식 I]

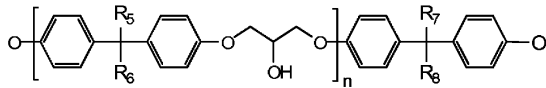


[0038]

[0039] (여기서, J는 비스페놀 에폭시 수지의 잔기이며,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 의 각각은 H; C1 내지 C4 알킬; C1 내지 C6 하이드록시 알킬; 탄소환 또는 복소환 함유 부분으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 그리고 선택적으로  $R_1$  및  $R_2$  또는  $R_3$  및  $R_4$ 는 함께 취해져서 환형 구조를 형성할 수 있음). 본 발명의 성분 A의 아민기는 카르복실산으로 80% 내지 100%가 중화된다.

[0040] 일 실시 형태에서, J는 하기 화학식 II에 따른 구조를 갖는다:

[0041] [화학식 II]



[0042]

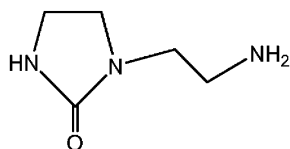
[0043] (여기서, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>의 각각은 H 및 C1 내지 C4 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, n은 0 내지 5의 정수임).

[0044] 임의의 공지의 비스페놀 에폭시 수지가 사용될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비스페놀 에폭시 수지"는 페놀 화합물의 폴리에폭사이드 에테르를 의미하기 위해 사용되는 용어이다. 바람직하게는 비스페놀 에폭시 수지는 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르이다. 다른 유용한 비스페놀 에폭시 수지는 예를 들어, 4,4'-다이하이드록시바이페닐의 다이글리시딜 에테르, 1,5-다이하이드록시 나프탈렌의 다이글리시딜 에테르, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄의 다이글리시딜 에테르, 비스(4-하이드록시페닐)메탄의 다이글리시딜 에테르 및 4,4'-다이하이드록시벤조페논의 다이글리시딜 에테르를 포함한다.

[0045] 비스페놀 에폭시 수지는 몇가지 방식으로 생성될 수 있다. 비스페놀은 부식제(caustic)의 존재 하에서 에피클로로로하이드린과 반응하여 비스페놀 다이글리시딜 에테르를 형성할 수 있다. 비스페놀과 에피클로로하이드린의 화학양론비를 제어함으로써, 생성된 생성물은 100% 다이글리시딜 에테르일 수 있거나 또는 비스페놀 다이글리시딜 에테르와 비스페놀의 고분자량 축합 생성물일 수 있다. 광범위한 에폭시 당량이 사용될 수 있다. 전기코팅 조성물을 위해 적합한 바람직한 실시 형태에서, 화학양론은 형성된 생성물이 300 초과 내지 500 미만의 범위의 에폭시 당량을 갖는 다이글리시딜 에테르이도록 하는 방식으로 제어된다. 바람직하게는, 에폭시 당량은 350 내지 475의 범위이며 가장 바람직하게는, 에폭시 당량은 375 내지 450의 범위이다. 300 미만 또는 500 초과에 에폭시 당량을 갖는 비스페놀 에폭시 수지로부터 생성되는 안료 분산 수지는 전기코팅 조성물에 전형적으로 사용되는 안료를 쉽게 분산시키지 못하기 때문에 전기코팅 공정에 덜 바람직하다.

[0046] 원하는 비스페놀 에폭시 수지를 생성하는 다른 방법은 예를 들어, 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르를 부식제의 존재 하에서 비스페놀 A와 반응시키는 것이다. 비스페놀 A의 다이글리시딜 에테르는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼스(Hexion Specialty Chemicals)로부터 에폰(EPON)<sup>(등록상표)</sup> 828 에폭시 수지로 구매가능하다.

[0047] 화학식 I의 화합물은 아민 작용성 화합물을 비스페놀 에폭시 수지와 반응시켜 생성될 수 있다. 모든 에폭시기가 아민 작용성 화합물과 반응하는 것이 바람직하다. 일 실시 형태에서, 적합한 아민 작용성 화합물은 암모니아, N-메틸 아민, N,N-다이메틸 아민, N-모노메탄올 아민, N,N-다이에탄올 아민, 모르폴린, 피페리딘, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸리딘, 환형 알킬렌 우레아 아민 또는 그 조합을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 아민 작용성 화합물은 N,N-다이알칸올 아민이며, 그리고 바람직하게는, N,N-다이알칸올 아민은 N,N-다이에탄올 아민이다. 아민 함유 탄소환 또는 복소환 부분의 예는 예를 들어, 아미노메틸 사이클로헥산, 아미노메틸 푸란 또는 하기 구조의 아민일 수 있다;



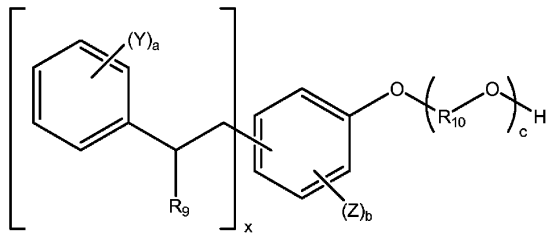
[0048]

[0049] 화학식 I의 아민을 중화시키기 위한 적합한 카르복실산은 예를 들어, C2 내지 C6 알킬 카르복실산, 아세트산, 포름산을 포함한다. 바람직하게는, 카르복실산은 하이드록시 작용성 알킬 카르복실산이며 더욱 바람직하게는, 카르복실산은 락트산이다. 락트산은 그것의 순수한 거울상이성체 형태, 즉 d-락트산 또는 l-락트산 중 하나일 수 있거나; 라세미 혼합물일 수 있거나; 또는 d- 또는 l-형태 중 하나가 더 높은 백분율로 존재할 수 있다. 적합한 다른 하이드록시 작용성 알킬 카르복실산은 예를 들어, 2-하이드록시부티르산, 3-하이드록시부티르산, 알파-하이드록시 아이소발레르산, 트라이메틸올 프로피온산 또는 그 조합을 포함한다.

[0050] 안료 분산제의 성분 B는 예를 들어, 하기 화학식 III의 알콕실화 스티렌화 페놀이다.



[0051] [화학식 III]

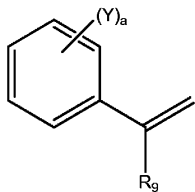


[0052]

[0053] (여기서, Y는 C1 내지 C4 알킬이며; R<sub>9</sub>는 H 또는 CH<sub>3</sub>이며; Z는 C1 내지 C4 알킬 또는 방향족 기이며; R<sub>10</sub>은 C1 내지 C4 알킬이며; x는 평균 1 내지 3을 나타내며; a는 0 내지 2이며; b는 0 내지 2이고; c는 1 내지 30임). R<sub>10</sub>은 예를 들어, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- 또는 그 조합일 수 있다.

[0054] 알콕실화 스티렌화 페놀은 예를 들어, 1 내지 3몰의 스티렌과 1몰의 페놀을 반응시켜 생성될 수 있다. 생성물은 이어서 알콕실화된다. 스티렌은 바람직하게는 하기 화학식 IV의 화합물이다;

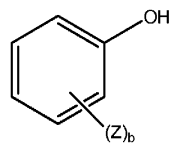
[0055] [화학식 IV]



[0056]

[0057] (여기서, Y, R<sub>9</sub> 및 a는 상기와 같이 정의됨). 화학식 IV의 예는 스티렌, 비닐 톨루엔 및 알파-메틸 스티렌을 포함한다. 바람직한 페놀은 하기 화학식 V의 화합물이다;

[0058] [화학식 V]



[0059]

[0060] (여기서 Z, 및 b는 상기와 같이 정의됨). 화학식 (II)의 예는 페놀, 이성체성 크레졸, 자일레놀 및 하이드록시 다이페닐을 포함한다.

[0061] 스티렌화 페놀은, 예를 들어, 1 내지 3몰의 스티렌과 1몰의 페놀을 예를 들어, 황산, 파라-톨루엔 설폰산 또는 염화아연과 같은 촉매의 존재 하에서 반응시키는, 공지된 방법에 따라 생성된다. 부가 생성물은 예를 들어, 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드와 같은 알킬 옥사이드 1 내지 30몰로 알콕실화될 수 있다. 원한다면 다른 알콕실화 방법이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 1,3-프로판 다이올이 공지의 방법에 따라 알콕실화 부분으로서 사용될 수 있다.

[0062] 한 가지 바람직한 스티렌화 알콕실화 페놀은 미국 사우스캐롤라이나주 스파르탄버그 소재의 밀리켄 케미칼 코퍼레이션(Milliken Chemical Corporation)으로부터 신평(SYNFAC)(등록상표) 8834로 구매가능하다.

[0063] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 안료 분산제 조성물에 관한 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 안료 분산제 조성물은 (a) 안료 분산 수지 및 (b) 물로 본질적으로 이루어지는 혼합물이다. 안료 분산제에는 휘발성 유기 용매가 본질적으로 없다.

[0064] 안료 분산제는 25 중량% 내지 75 중량% 범위의 안료 분산 수지 및 75 중량% 내지 25 중량% 범위의 물을 포함한다. 바람직하게는, 안료 분산제는 35 중량% 내지 70 중량% 범위의 안료 분산 수지 및 65 중량% 내지 30 중량% 범위의 물을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 안료 분산제는 40 중량% 내지 60 중량% 범위의 안료 분산 수지 및 60 중량% 내지 40 중량% 범위의 물을 포함한다.

- [0065] 안료 분산제는 예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 수지를 N,N-다이에탄올 아민과 반응시켜 (1:2) 몰비로 비스페놀 A 에폭시 수지를 말단캡핑(endcap)함으로써 얻을 수 있다. 반응은 알콕실화 스티렌화 페놀의 존재 하에서 실시될 수 있으며, 생성물을 카르복실산의 수용액과 혼합하여 아민기를 중화시킬 수 있다. 바람직하게는, 카르복실산은 락트산이다. 선택적으로, 물을 첨가하여 원하는 농도 안료 분산제를 얻을 수 있다.
- [0066] 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 기술 분야에서 대안적으로 "안료 페이스트"라고 말하는 안료 분산물에 관한 것이며, 이것은 안료 분산제와 분산된 안료를 포함하는 혼합물이다.
- [0067] 안료 분산제 중에 안료를 분산시키기 위하여, 안료 분산제와 원하는 안료의 혼합물을, 예를 들어, 습윤제, 계면활성제, 유기 금속 촉매, 소포제 또는 그 조합과 같은 임의의 선택적인 첨가제와 함께, 적합한 혼합 장치, 바람직하게는 밀에 넣다. 혼합물을 분쇄하여 안료 페이스트를 형성한다. 적합한 혼합 장치에는 예를 들어, 수평 밀, 롤러 밀, 볼 또는 펄 밀, 샌드 밀, 또는 애틀리터(attritor)가 포함된다. 미국 일리노이주 벤센빌 소재의 아이거 머시너리, 인크.(Eiger Machinery, Inc.)에 의해 제조되는 종류와 같은 수평 밀이 안료 페이스트를 생성하는 데 매우 효율적이다. 분쇄 후, 안료의 입자 크기는 실용적인 한 작아야 하며 헤그만(Hegman) 분쇄 계이지를 이용하여 측정할 때 일반적으로 6 내지 8이어야 한다.
- [0068] 안료 대 안료 분산제의 비는 1:50 내지 약 10:1 범위에서 다양할 수 있다. 바람직하게는, 안료 대 안료 분산제의 비는 1:10 내지 약 8:1 범위에서 다양할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 안료 대 안료 분산제의 비는 1:5 내지 약 5:1 범위에서 다양할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 안료는 잘 알려져 있다. 적합한 안료는 예를 들어, 이산화티타늄, 염기성 규산납, 염기성 황산납, 규산알루미늄, 카본블랙, 크롬산스트론튬, 탄산바륨, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 다이부틸 주석 산화물, 삼산화비스무트, 산화비스무트, 수산화비스무트, 락트산비스무트, 또는 기타 비스무트염, 실리카, 점토, 카올린, 활석, 운모, 산화규소, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화아연, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 산화철 또는 그 조합을 포함한다.
- [0070] 본 발명의 개시된 안료 분산제를 포함하는 음극 전기코팅 조성물은 전극으로부터 떨어진 소정 거리에서 종래 기술의 안료 분산제를 포함하는 코팅보다 더 두꺼운 코팅을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 즉, 본 발명에 따른 안료 분산물을 포함하는 전기코팅 조성물은 종래의 안료 분산물(즉, 휘발성 유기 화합물을 이용하는 것들)을 포함하는 음극 전기코팅 조성물보다 상당히 더 우수한 웨지(wedge)를 생성한다. 본 기술 분야의 당업자는 "웨지"가 카운터 전극으로부터의 거리의 함수로서 전착된 코팅의 층의 두께 변화를 설명하는 용어임을 알 것이다. 기재가 전극에 가까울수록, 적용된 코팅의 층이 더 두껍다.
- [0071] 안료 분산제는 본 기술 분야의 당업자에게 알려진 음극 전기코팅 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 음극 전기코팅 조성물은 수용성 생성물을 형성하도록 산으로 중화된 가교결합제와 블렌딩된 에폭시 아민 부가물의 수성 에멀전을 포함하는 전착성 결합제를 포함한다. 전착성 결합제는 전형적으로 에폭시 아민 부가물 및 블로킹된 폴리아이소시아네이트 가교결합제의 블렌드이다. 안료 분산제는 다양한 상이한 음극 전기코팅 수지와 함께 잠재적으로 사용가능하지만, 에폭시 아민 부가물 수지가 특히 바람직하다. 이러한 수지는 일반적으로 미국 특허 제4,419,467호에 개시된다. 에폭시 아민 부가물 수지의 다른 유용한 예는 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰(Dupont)으로부터 입수가 가능한 코르맥스(CORMAX)(등록상표) 또는 EC-3000AM(등록상표) 전기코트, 및 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 피피지(PPG)로부터 입수가 가능한 파워크론(POWERCRON)(등록상표) 전기코트에서 찾아볼 수 있다.
- [0072] 에폭시 아민 부가물 수지를 위한 바람직한 가교결합제가 또한 본 기술 분야에 알려져 있다. 이들은 지방족, 지환족 및 방향족 아이소시아네이트, 예를 들어, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 사이클로헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 톨루엔 다이아이소시아네이트, 메틸렌 다이페닐 다이아이소시아네이트 등이다. 이러한 아이소시아네이트는 예를 들어, 옥심, 알코올, 카프로락탐 또는 그 조합과 같은 블로킹제와 사전 반응되며, 이들은 아이소시아네이트 작용기, 즉, 가교결합 작용기를 차단한다. 가열시에 블로킹제가 분리되어, 반응성 아이소시아네이트기를 제공하여 가교결합이 일어난다. 아이소시아네이트 가교결합제 및 블로킹제는 종래 기술에서 잘 알려져 있으며 또한 전술한 미국 특허 제4,419,467에 개시된다.
- [0073] 에폭시 아민 부가물과 블로킹된 아이소시아네이트의 음극성 결합제는 전기코팅 조성물의 주요 수지성 성분이며 보통 조성물의 고형물의 약 30 내지 50 중량%의 양으로 존재한다. 전기코팅 조를 형성하기 위하여, 주요 수지성 성분은 일반적으로 수성 매질을 사용하여 환원된다. 본 기술 분야에 잘 알려진 첨가제, 예를 들어, 부식방지제, 가교결합 촉매, 계면활성제, 소포제, 크레이터방지 첨가제(anti-crater additive) 또는 그 조합이 또한

존재할 수 있다.

[0074] 본 발명의 개시된 전기코팅 조는 전기코팅 조의 중량을 기준으로 1 내지 15 wt% 범위의 안료 분산물을 포함한다. 바람직하게는, 전기코팅 조는 전기코팅 조의 중량을 기준으로 2% 내지 12% 범위의 안료 분산물, 그리고 더욱 바람직하게는 3% 내지 10% 범위의 안료 분산물을 포함한다. 모든 중량 기준 백분율은 전기코팅 조 내의 모든 성분의 총 중량을 기준으로 한다. 안료 분산물을 포함하는 전기코팅 조성물에는 휘발성 유기 용매가 본질적으로 없다.

[0075] 코팅될 기재는 전기 전도성 용품이며, 특히, 금속, 예를 들어, 강철, 알루미늄 또는 구리이다. 용품을 전기코팅 조와 접촉시켜 배치하고 전류를 용품에 통과시킨다. 조와 접촉한 동안, 부착성 필름이 용품에 침착되어, 음극의 역할을 한다. 전착이 일어나는 조건은 광범위하게 다양할 수 있다. 인가되는 전압은 전형적으로 50 볼트 내지 500 볼트의 범위에서 다양할 수 있다. 전류 밀도는 1 암페어/제곱미터 내지 150 암페어/제곱미터의 범위에서 다양할 수 있다. 코팅이 침착된 후, 코팅된 기재를 조에서 꺼내어, 선택적으로 행굴 수 있으며 이어서 코팅을 예를 들어, 베이킹 오븐에서, 적외선 램프의 बैं크 또는 그 조합을 사용하는 것과 같은 임의의 공지의 수단에 의해 승온에서 경화한다.

[0076] [실시예]

[0077] 본 개시에 있어서, 모든 성분은 표시된 제조사로부터 입수가가능하였다. 제조사가 열거되지 않은 경우, 성분은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 입수가가능하다.

[0078] 에폰(등록상표) 828 및 에폰(등록상표) 829는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 헥시온 스페셜티 케미칼로부터 입수가가능하다.

[0079] 신크(등록상표) 8334는 미국 사우스캐롤라이나주 스파르탄버그 소재의 밀리켄 케미칼 코퍼레이션으로부터 입수가가능하다.

[0080] 부틸 셀로솔브(BUTYL CELLOSOLVE)(등록상표)는 부톡시에탄올이며 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 입수가가능하다.

[0081] 알루미늄 트라이포스페이트는 일본 오사카 소재의 타이카 코퍼레이션, 리미티드(Tayca Corp. Ltd.)로부터 입수가가능하다.

[0082] 안료 분산 수지 1의 제조

성분	% 고형물	당량	당량수	중량	고형물 (그램)
다이에탄올 아민	100%	105	5.00	525.00	525.00
에폰(등록상표) 828	100%	187	5.00	935.00	935.00
신크(등록상표) 8334	100%			973.33	973.33
락트산	56%	160.7	5.00	803.50	449.99
탈이온수 (D.I. 수)	0%	18		882.20	

[0083]

[0084] 에폭시 당량이 187인 에폰(등록상표) 828, 다이에탄올 아민 및 신크(등록상표) 8334 (에톡실화 스티렌화 페놀)를 반응 용기에 충전하고 질소 블랭킷을 사용하여 66℃로 가열하여 약 120℃의 피크 온도를 갖는 발열 반응을 개시하였다. 반응 혼합물을 에폭시 당량이 0에 접근할 때까지 94℃ 내지 120℃ 사이에서 유지하였다. 아민 당량은 487인 것으로 결정되었다. 중화 공정을 위해 배치(batch)를 사전충전된 락트산과 물을 함유한 얇은 탱크로 옮겼다. 배치를 20분 동안 혼합하였다. 수지 용액은 70% 고형물을 가지며 버블 점도(bubble viscosity)가 U - V이다.

## [0085] 안료 분산 수지 2의 제조

성분	% 고형물	당량	당량수	중량	고형물 (그램)
에폰(등록상표) 828	100%	187.0	4.80	898.08	898.08
비스페놀 A	100%	114.0	1.30	149.30	149.3
에틸 트라이페닐 포스포늄 요오다이드	100%			0.898	
신팩(등록상표) 8334	100%			1153.25	1153.25
다이에탄올 아민	100%	105	3.50	367.50	367.50
락트산	56%	160.7	3.50	562.45	314.97
탈이온수		18		2634.72	

[0086]

[0087]

에폭시 당량이 187인 에폰(등록상표) 828, 비스페놀 A 및 에틸 트라이페닐 포스포늄 요오다이드를 반응 용기에 충전하고 질소 블랭킷을 사용하여 144℃로 가열하여 약 200℃의 피크 온도를 갖는 발열 반응을 개시하였다. 반응 혼합물을 300의 에폭시 당량을 얻을 때까지 180℃에서 유지하였다. 180℃에서, 신팩(등록상표) 8334 를 충전하였다. 이어서 배치를 100℃로 냉각하고, 다이에탄올 아민을 반응기에 천천히 적가하였다. 배치를 121℃로 발열되게 하고, 에폭시 당량이 0에 접근할 때까지(1시간) 121℃에서 유지하였다. 아민 당량은 734인 것으로 결정되었다. 중화 공정을 위해 배치를 사전충전된 락트산과 물을 함유한 얇은 탱크로 옮겼다. 배치를 20분 동안 혼합하였다. 수지 용액은 50% 고형물을 가지며 버블 점도가 U - V이다.

[0088]

## 안료 분산 수지 3의 제조

성분	% 고형물	당량	당량수	중량	고형물 (그램)
에폰(등록상표) 828	100%	187.0	4.83	903.32	903.32
비스페놀 A	100%	114.0	2.00	228.00	228.00
에틸 트라이페닐 포스포늄 요오다이드	100%			0.90	
신팩(등록상표) 8334	100%			952.17	952.17
다이에탄올 아민	100%	105	2.83	296.94	296.94
락트산	56%	160.7	2.83	454.46	254.50
탈이온수		18		2434.97	

[0089]

[0090]

에폭시 당량이 187인 에폰(등록상표) 828, 비스페놀 A 및 에틸 트라이페닐 포스포늄 요오다이드를 반응 용기에 충전하고 질소 블랭킷을 사용하여 144℃로 가열하여 약 200℃의 피크 온도를 갖는 발열 반응을 개시하였다. 반응 혼합물을 400의 에폭시 당량을 얻을 때까지 180℃에서 유지하였다. 180℃에서, 신팩(등록상표) 8334 를 충전하였다. 이어서 배치를 100℃로 냉각하고, 다이에탄올 아민을 반응기에 천천히 적가하였다. 배치를 121℃로 발열되게 하고, 에폭시 당량이 0에 접근할 때까지(1시간) 121℃에서 유지하였다. 아민 당량은 842인 것으로 결정되었다. 중화 공정을 위해 배치를 사전충전된 락트산과 물을 함유한 얇은 탱크로 옮겼다. 배치를 20분 동안 혼합하였다. 수지 용액은 50% 고형물을 가지며 버블 점도가 Z - Z1이다.

[0091]

## 안료 분산 수지 4의 제조

성분	% 고형물	당량	당량수	중량	고형물 (그램)
에폰(등록상표) 828	100%	187.0	4.80	898.08	898.08
비스페놀 A	100%	114.0	2.40	273.60	273.6
에틸 트라이페닐 포스포늄 요오다이드	100%			0.898	
신팩(등록상표) 8334	100%			1096.16	1096.16
다이에탄올 아민	100%	105	2.40	252.00	252.00
락트산	56%	160.7	2.40	385.68	215.98
탈이온수		18		2570.04	

[0092]

[0093]

에폭시 당량이 187인 에폰(등록상표) 828, 비스페놀 A 및 에틸 트라이페닐 포스포늄 요오다이드를 반응 용기에

충전하고 질소 블랭킷을 사용하여 144℃로 가열하여 약 200℃의 피크 온도를 갖는 발열 반응을 개시하였다. 반응 혼합물을 500의 에폭시 당량을 얻을 때까지 180℃에서 유지하였다. 180℃에서, 신평(등록상표) 8334 를 충전하였다. 이어서 배치를 100℃로 냉각하고, 다이에탄올 아민을 반응기에 천천히 적가하였다. 배치를 121℃로 발열되게 하고, 에폭시 당량이 0에 접근할 때까지(1시간) 121℃에서 유지하였다. 아민 당량은 1052인 것으로 결정되었다. 중화 공정을 위해 배치를 사전충전된 락트산과 물을 함유한 얇은 탱크로 옮겼다. 배치를 20분 동안 혼합하였다. 수지 용액은 50% 고형물을 가지며 버블 점도가 Z6 - Z7이다.

[0094] 수지 점도에 대한 다양한 에폭시 당량의 효과가 하기에 요약된다:

	에폭시 당량	% 고형물	% 물	버블 점도	아민 당량
안료 분산 수지 1	188	70	30	U - V	487
안료 분산 수지 2	300	50	50	U - V	734
안료 분산 수지 3	400	50	50	Z - Z1	842
안료 분산 수지 4	500	50	50	Z6+	1052

[0095]

[0096] 안료 분산 수지 5의 제조 (비교용)

성분	% 고형물	당량	당량수	중량 (그램)	고형물
에폰(등록상표) 828	100%	187.0	4.77	891.80	891.80
에틸 트라이페닐 포스포늄 요오다이드	100%			0.89	
비스페놀 A	100%	114.0	3.25	370.96	370.96
1/2 캡핑된 TDI <sup>1</sup>	93%	317.0	1.55	529.36	492.30
부틸 셀로솔브(등록상표)				1447.69	
3차 아민 염 <sup>2</sup>	75%	499.2	1.10	732.63	549.47
				3973.33	2304.53

1. 메틸 아이소부틸 케톤 중의 2-에틸 헥산올 ½ 캡핑된 톨루엔 다이아이소시아네이트.
2. 3차 아민 염은 미국 특허 제4,081,343호의 실시예 1에 따라 제조하였다.

[0097]

[0098] 에폭시 당량이 187인 에폰(등록상표) 828, 비스페놀 A 및 에틸 트라이페닐 포스포늄 요오다이드를 반응 용기에 충전하고 질소 블랭킷을 사용하여 144℃로 가열하여 약 200℃의 피크 온도를 갖는 발열 반응을 개시하였다. 반응 혼합물을 835의 에폭시 당량을 얻을 때까지 180℃에서 유지하였다. 배치를 132℃로 냉각한 후, ½ 캡핑된 TDI (톨루엔 다이아이소시아네이트)를 반응기에 충전하였다. 배치를 0의 NCO 값을 얻을 때까지 124℃에서 유지하였다. 일단 NCO가 0이 되면, 부틸셀로솔브 및 3차 아민 염을 반응기에 충전하였다. 반응 혼합물을 1 미만의 산가를 얻을 때까지(6시간) 90℃에 유지하였다. 수지 용액은 58% 고형물, 39% 부틸 셀로솔브(등록상표), 3% 물을 가지며 버블 점도가 Z2 - Z4이다.

[0099] 다이부틸 주석 산화물 중간체 페이스트의 제조

[0100] 안료 분산 수지 5를 이용하는 중간체 다이부틸 주석 산화물 안료 페이스트를 하기 성분들로부터 제조하였다:

성분	중량 (그램)	고형물
안료 분산 수지 5	21.83	12.66
탈이온수	15.35	
다이부틸 주석 산화물	31.65	31.65
탈이온수	31.17	
	100.00	44.31

[0101]

[0102] 상기 성분들을 아이거 밀(Eiger mill)에서 지르코니아 매질을 이용하여 헤그만 번호 6 내지 6.5로 분쇄하였다. 생성된 페이스트는 44.3%의 고형물 함량, 8.5% 부틸 셀로솔브(등록상표), 및 47.2% 탈이온수를 가졌다. 이 페이스트의 안료 대 결합제 비는 2.5 대 1이다.

[0103] 안료 분산물 페이스트 1 내지 4의 제조

성분	안료 페이스트 1	안료 페이스트 2	안료 페이스트 3	안료 페이스트 4
(그램)				
안료 분산 수지 1	13.97			
안료 분산 수지 2		19.55		
안료 분산 수지 3			19.55	
안료 분산 수지 4				19.55
탈이온수	35.58	30	30	30
아세트산 (25%)	1.44	1.44	1.44	1.44
다이부틸 주석 산화물 페이스트 (44%)	15.71	15.71	15.71	15.71
이산화티타늄	12.59	12.59	12.59	12.59
황산바륨	14.67	14.67	14.67	14.67
카본블랙	0.36	0.36	0.36	0.36
규산알루미늄	3.28	3.28	3.28	3.28
알루미늄 트리이포스페이트	2.4	2.4	2.4	2.4
	100	100	100	100

[0104]

[0105] 상기 성분들을 아이거 밀에서 지르코니아 매질을 이용하여 헤그만 번호 7 내지 7.5로 분쇄하였다. 생성된 페이스트의 각각은 50%의 고형물 함량 및 3.25/1의 안료 대 결합제 비를 가졌다.

[0106] 안료 분산성, 열 안정성 및 저장 안정성에 대한 상기 안료 페이스트의 효과를 평가하였으며, 하기에 요약한다:

	% 고형물	안료 분산성	열 (60℃) 안정성	저장 안정성
안료 페이스트 1	50	열등	열등	열등
안료 페이스트 2	50	열등	열등	열등
안료 페이스트 3	50	OK	51.6℃	허용가능함
안료 페이스트 4	50	OK	51.6℃	경계치 (marginal)

[0107]

[0108] 상기한 이러한 스크리닝 연구에서 나타난 바와 같이, 안료 분산 수지 3으로 제조된 안료 페이스트 3이 바람직한 안료 페이스트 제형이었다.

[0109] 안료 페이스트 5의 제조(비교용)

성분	중량 (그램)	수지 고형물
안료 분산 수지 5	16.86	9.78
탈이온수	32.70	
아세트산 (25%)	1.44	
다이부틸 주석 산화물 페이스트 (44%)	15.71	6.92
이산화티타늄	12.59	12.59
황산바륨	14.67	14.67
카본블랙	0.36	0.36
규산알루미늄	3.28	3.28
알루미늄 트리이포스페이트	2.40	2.40
	100.00	50.00

[0110]

[0111] 상기 성분들을 아이거 밀에서 지르코니아 매질을 이용하여 헤그만 번호 7 내지 7.5로 분쇄하였다. 생성된 페이스트는 50%의 고형물 함량 및 3.25/1의 안료 대 결합제 비를 가졌다.

[0112] 음극 전기코팅 수지 1의 제조



[0113] 양이온성 침착성 수지를 미국 특허 제4,419,467호에 따라 제조하였다.

성분	중량부
에폰(등록상표) 829	114
비스페놀 A-에틸렌 옥사이드 부가물(1/7 물비)	38
자일렌	5.4
비스페놀 A	31
N,N-다이메틸 벤질아민	0.6
가교결합제 <sup>1</sup>	139.6
다이케티민 <sup>2</sup>	11.9
N-메틸 에탄올아민	9.3
1-페녹시-2-프로판올	14.7
아세트산	5.2
계면활성제	7.2
탈이온수	408

1. 메틸 아이소부틸 케톤 중의 2-에틸 헥산을 1/2 캡핑된 톨루엔 다이아이스시아네이트. 가교결합제는 메틸 아이소부틸 케톤과 부탄올(9:1 중량비) 중의 70% 고형물 용액으로서 존재한다.  
2. 다이케티민은 다이에틸렌 트라이아민 및 메틸 아이소부틸 케톤 (메틸 아이소부틸 케톤 중의 73% 고형물)으로부터 유도된다.

[0114]

[0115] 에폰<sup>(등록상표)</sup> 829, 비스페놀 A-에틸렌 옥사이드 부가물 (1/7 물비), 및 자일렌을 반응 용기에 충전하고 질소 스파징 하에서 210℃로 가열하였다. 반응물을 환류하면서 200℃ 내지 215℃에서 유지하여 존재하는 임의의 물을 제거하였다. 성분들을 이어서 150℃로 냉각하고 비스페놀 A 및 N,N-다이메틸 벤질아민 (0.26 부)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 150℃로 가열하고 150℃ 내지 190℃ 사이에서 30분 동안 유지하고 이어서 130℃로 냉각하였다. N,N-다이메틸 벤질아민의 나머지 부분을 첨가하고 K의 감소된 가드너-홀트(Gardner-Holdt) 점도를 얻을 때까지 반응물을 약 2½시간동안 130℃에서 유지하였다. 가교결합제 1, 다이케티민 1 및 N-메틸 에탄올아민을 이어서 첨가하고 반응 온도를 110℃가 되게 하고 1시간 동안 이 온도에서 유지하였다. 1-페녹시-2-프로판올을 첨가하였다. 이어서 반응 혼합물을 아세트산, 계면활성제, 및 탈이온수의 혼합물에 분산시켰다. 이어서 유기 용매를 진공 증류에 의해 제거하였다.

[0116] 전착 페인트 실시예 1

[0117] 안료 페이스트 3을 이용한 양이온성 전착 페인트의 제조

성분	중량 (그램)	고형물 (그램)
음극 전기코팅 수지 1	1705.2	648.0
탈이온수	1990.8	
안료 페이스트 3	304.0	152.0
	4000.0	800.0

[0118]

[0119] 탈이온수를 음극 전기코팅 수지 1에 첨가한 후 안료 페이스트 3을 첨가하였다. 전착 페인트는 20% 고형물 및 0.17/1.0의 안료 대 결합제 비로 제형화하였다. 생성된 조는 pH가 5.9 내지 6.2였다.

[0120] 이러한 조에서 인산아연 처리된(zinc phosphated) 강철 패널을 135초동안 상이한 전압에서 그리고 32℃의 전기코팅 조 온도에서 전기코팅하였다. 젖은 필름을 10분 동안 180℃ (금속 온도)에서 베이킹하여 필름 두께가 15 내지 35 마이크로미터 범위인 건조한 매끄러운 필름을 생성하였다. 경화된 필름은 200회의 메틸 에틸 케톤(MEK) 이중 마찰(double rub)을 견뎌내었다.

[0121] 전착 페인트 실시예 2 (비교용)

성분	중량 (그램)	고형물 (그램)
음극 전기코팅 수지 1	1705.2	648.0
탈이온수	1990.8	
안료 페이스트 5	304.0	152.0
	4000.0	800.0

[0122]

[0123] 탈이온수를 음극 전기코팅 수지 1에 첨가한 후 안료 페이스트 5를 첨가하였다. 전착 페인트는 20% 고형물 및 0.17/1.0의 안료 대 결합제 비로 제형화하였다. 생성된 조는 pH가 5.9 내지 6.2였다.

[0124] 이러한 조에서 인산아연 처리된 강철 패널을 135초동안 상이한 전압에서 그리고 32℃의 전기코팅 조 온도에서

전기코팅하였다. 젖은 필름을 10분 동안 180℃ (금속 온도)에서 베이킹하여 필름 두께가 15 내지 35 마이크로미터 범위인 건조한 매끄러운 필름을 생성하였다. 경화된 필름은 200회의 메틸 에틸 케톤(MEK) 이중 마찰을 견뎌내었다.

[0125] 전기코팅 조 특성

[0126] 하기 표는 전착 페인트 실시예 1과 비교용 전착 페인트 실시예 2의 조 특성을 비교한다. 표에 나타난 바와 같이, 본 발명의 전착 페인트 실시예 1은 전착 페인트 실시예 2와 비교할 때 탁월한 웨지를 제공하였다. 자동차 응용에서 전착 공정의 중요한 특징은 필름 두께를 예를 들어, 복잡한 차체와 같은 오목한 영역 내로 연장하는 능력이다. 이러한 공정을 균일 전착성(throwing power)이라고 부른다. 고도로 오목한 영역을 코팅하는 능력을 가진 시스템을 고도의 균일 전착성을 갖는다고 말한다.

특성	전착 페인트 실시예 1	전착 페인트 실시예 2 (비교용)
pH @ 25℃	5.98	6.09
전도성 @ 25℃ (μS/cm)	2170	2060
VOC (g/L (lbs/gal)) (@ 3.785 L (1 갤런) 페이스트에 대한 24.6 L (6.5 갤런) 수지 에멀전)	21.6 (0.18) <sup>1</sup>	53.9 (0.45)
32℃ 조 온도에서의 코팅 전압	230 V	225 V
필름 두께(film build) (마이크로미터)	21	21
외관	허용가능함	허용가능함
32℃ 조 온도에서의 균일 전착성 (mm)	216	215
12.5 마이크로미터 필름 두께에서의 웨지 (mm)	70	48

1. 이러한 제형 내의 VOC는 DBTO 페이스트로부터 기인한다. VOC가 낮거나 없는 DBTO 페이스트를 사용하여 VOC가 거의 또는 전혀 없이 동일하거나 유사한 결과를 달성하는 것이 가능할 것이다.

[0127]

[0128] 균일 전착성 및 웨지는 유럽 포드 실험실 시험 방법(Ford of Europe Laboratory Test Method) - MJ BI 20-2C의 절차에 따라 결정하였다.

[0129] 전기코팅 부식 성능

[0130] 장기적 부식 성능 (20 사이클 스캐프(scab) & 40 사이클 가속화)을 시험하였다. 부식 성능을 10분 금속 온도(10-minute metal temperature)에 의해 165℃, 180℃ 및 200℃에서 시험하였다. 하기 표는 전착 페인트 실시예 1을 전착 페인트 실시예 2와 비교한다. 성능을 비교하기 위하여, 본 발명자들은 세 가지의 베이킹 온도에 걸쳐 크리피지(creepage) 데이터를 평균하였다. 결과(하기)로부터, 시험 분쇄 수지의 성능은 대조군과 동일한 것으로 나타났다.

특성	전착 페인트 실시예 1	전착 페인트 실시예 2
20 사이클 스캐프 부식 (mm)	1.4	1.3
40 사이클 가속화 부식 (mm)	2.5	2.6

부식 시험은 제너럴 모터스(General Motors) 시험 방법 GM9511P, 20 사이클 스캐프, 및 GM9540P, 40 사이클 가속화에 따라 실시하였다.

[0131]